

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020040045108
(43)Date of publication of application: 01.06.2004
A

(21)Application number:	1020020073129	(71)Applicant:	LG CHEM. LTD.
(22)Date of filing:	22.11.2002	(72)Inventor:	JUN, SEONG HO KIM, HEON KIM, WON GUK LEE, JEONG MIN LIM, TAE SEON YOO, JEONG SU YOON, SEONG CHEOL
(51)Int. Cl	C08J 5 /18		

(54) NEGATIVE C-PLATE TYPE OPTICALLY ANISOTROPIC FILM CONTAINING CYCLIC OLEFIN-BASED ADDITIVE POLYMER AND PREPARATION METHOD THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: A negative C-plate type optically anisotropic film, its preparation method and a liquid crystal display device containing the film are provided, to allow a refractive index of thickness direction to be controlled according to the kind and content of functional groups introduced into a cyclic olefin-based additive polymer. CONSTITUTION: The negative C-plate type optically anisotropic film comprises a cyclic olefin-based additive polymer. The film has a retardation value (R_{th}) of 30-100 nm at a thickness of 30-200 micrometers, wherein R_{th} is represented by the relation $R_{th} = \Delta(n_y - n_z) \times d$ (wherein n_y is a refractive index of a fast axis inside of plane measured at 550 nm, n_z is a refractive index of thickness direction measured at 550 nm, and d is a thickness of a film). Preferably the cyclic olefin-based additive polymer is a homopolymer or copolymer obtained from the compound represented by the formula 1, wherein R_1 , R_2 , R_3 and R_4 are independently H, a halogen

atom, a linear or branched alkyl, alkenyl, vinyl, haloalkyl, haloalkenyl or halovinyl of C1-C20, a hydrocarbon-substituted or unsubstituted cycloalkyl or halocycloalkyl group of C5-C12, a hydrocarbon-substituted or unsubstituted aryl or haloaryl group of C6-C40, a hydrocarbon-substituted or unsubstituted aralkyl or haloaralkyl group of C7-C15, an alkynyl or haloalkynyl group of C3-C20, or a non-hydrocarbonaceous polar group containing at least one O, N, P, S, Si or B; and m is an integer of 0-4.

copyright KIPO 2004

Legal Status

Date of request for an examination (20021122)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20051011)

Patent registration number (1005264020000)

Date of registration (20051028)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19)대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.⁷
C08J 5/18

(11) 공개번호 10-2004-0045108
(43) 공개일자 2004년06월01일

(21) 출원번호 10-2002-0073129
(22) 출원일자 2002년11월22일

(71) 출원인 주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자 김원국
대전광역시서구월평동황실타운아파트115동1203호

전성호
대전광역시유성구도룡동LG사택8동505호

윤성철
대전광역시유성구전민동청구나래아파트106동1103호

임태선
대전광역시유성구도룡동LG화학사택3동410호

김현
대전광역시유성구도룡동LG화학사택2동308호

이정민
대전광역시유성구도룡동LG화학사택7동204호

유정수
대전광역시유성구신성동한울아파트107동1501호

(74) 대리인 유미특허법인

심사청구 : 있음

(54) 고리형 올레핀계 부가 중합체를 포함하는 네가티브 C-플레이트(negative C-plate)형 광학이방성 필름 및 이의 제조방법

요약

본 발명은 네가티브 복굴절률을 가지는 C-플레이트(negative C-plate)형의 광학 이방성 필름을 제공하는 것으로, 특히 노보넨계 단량체를 부가 중합 방법으로 제조하여 얻는 고리형 올레핀 부가 중합체를 함유하는 필름과 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 액정 표시 장치를 제공하는 것이다. 본 발명의 필름은 고리형 올레핀 부가 중합체에 도입되는 작용기의 종류와 함량에 따라 두께 방향의 굴절률의 조절이 가능하여 다양한 모드의 LCD(Liquid crystal display)용 광학 보상 필름으로 사용할 수 있다.

색인어

광학 이방성 보상 필름, 네가티브 복굴절률, 노보넨 유도체, 고리형 올레핀 부가 중합체

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고리형 올레핀 중합체로부터 제조되는 광학필름에 관한 것으로, 특히 네가티브 복굴절률을 가지는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 포함하는 광학 이방성 필름, 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

액정 평판 디스플레이는 음극선관(CRT; Cathode Ray Tube) 디스플레이에 비하여 저소비 전력으로 인해 배터리(battery)로 수 시간 구동할 수 있으며, 부피가 적으므로 차지하는 공간이 좁으며, 무게가 가벼워 휴대가 용이한 점 등의 이유로 빠른 속도로 보급이 확산되고 있다. 또한 제품의 크기도 소형 위주에서 중대형 크기의 디스플레이 디바이스인 컴퓨터 모니터(computer monitor) 및 TV로 대면적화 되어 가고 있는 추세이다. 특히 중대형 크기의 액정 디스플레이의 경우, 넓은 각도의 광 시야각에서 선명한 화질을 갖고 구동시의 ON/OFF시의 밝기 콘트라스트(contrast)를 향상하는 것은 경쟁력 있는 디스플레이의 품질을 확보하는 데 중요하다.

이와 같은 이유로, 이중 분역(Dual Domain) TN, ASM(Axially symmetric aligned microcell), VA(vertical alignment), SE(surrounding electrode), PVA(Patterned VA), IPS(In-Plane Switching) 모드 등의 다양한 액정 모드(mode)의 디스플레이가 개발되고 있다. 이들 각각의 모드는 고유한 액정 배열을 하고 있으며, 고유한 광학 이방성을 갖고 있다. 따라서 이들 액정 모드의 광학 이방성으로 인해 선형 편광된 빛의 광축의 변화를 보상하기 위해서는 다양한 광학 이방성의 보상 필름이 요구된다.

보상 필름은 광학 이방체인 액정으로 인한 광학 보상뿐만 아니라, 직교 편광 소자의 광축에서 45° 부근의 광 시야각에서 발생하는 광 유출을 개선하기 위해서도 광학 이방성을 가진 보상 필름이 중요하다. 따라서 다양한 모드의 액정 디스플레이의 광학 보상을 하기 위해서는 정밀하고 효과적으로 광학 이방성을 제어할 수 있는 광학 필름을 개발하는 것이 무엇보다도 중요하다.

광학 이방성은 하기 수학적 1과 수학적 2와 같이 면내의 위상차 값인 R_e 와 면내의 고속 축(fast axis; y-axis)과 두께 방향(z-axis)의 위상차 값인 R_{th} 로 나눌 수 있다.

(수학적 1)

$$R_e = \Delta(n_x - n_y) \times d$$

(수학적 2)

$$R_{th} = \Delta(n_y - n_z) \times d$$

상기 수학적 1, 및 2의 식에서,

n_x 는 면내의 저속 축(slow axis; x-axis)의 굴절률이고, n_y 는 면내의 고속 축(fast axis; y-axis)의 굴절률이고, n_z 는 두께 방향(z-axis)의 굴절률이고, d 는 필름의 두께이다.

상기 수학적 1 및 2의 식으로부터 얻는 R_e 또는 R_{th} 의 한 성분이 다른 값보다 아주 클 경우 일축 광학 이방성을 가진 보상 필름으로 사용할 수 있으며, 두 성분의 절대값이 모두 0 보다 크고 유사할 경우 이축 광학 이방성을 가진 보상 필름으로 사용할 수 있다.

일축 광학 이방성을 가진 보상 필름으로서의 크게 A-플레이트(A-plate; $n_x \neq n_y \cong n_z$) 와 C-플레이트(C-plate; $n_x \cong n_y \neq n_z$)가 있다. 면 방향에서의 위상차는 정밀 연신 등의 이차적인 필름 가공을 통해 제어가 가능하며, 광학적으로 등방성을 갖고 있는 재료를 일축 연신으로 제조할 수 있다. 그러나 두께 방향의 광학 이방성의 조절은 이차적인 가공을 통해 제어하는데 한계가 있으며 중합체의 두께 방향의 분자배열과 면 방향의 분자 배열이 다른 특성을 보유한 투명 소재를 사용하는 것이 바람직 하다. 특히 액정으로 인한 편광된 광축의 보상만을 고려할 경우 이상적인 보상필름은 액정 층(layer)의 광축에 거울상의 광축을 갖고 있어야 하며, 따라서 면 방향의 굴절률 보다 두께 방향의 굴절률이 크게 배향된 VA 모드나 TN 모드의 액정 디스플레이의 경우 두께 방향으로 네가티브 복굴절률(negative birefringence)을 갖는 네가티브(negative) C-플레이트(C-plate)가 요구된다.

네가티브 C-플레이트(Negative C-plate)는 R_{θ} 값이 아주 작으므로, R_{θ} 는 고속 축(fast axis)의 굴절률 n_y 와 필름의 면과 입사광의 각이 θ 일 경우 굴절률 n_{θ} 의 차이인 $\Delta(n_y - n_{\theta})$ 와 광진행 경로의 길이와의 곱으로 표현되는 R_{θ} 를 측정하여 하기 수학적 식 3으로 표시되는 관계식으로부터 구할 수 있다.

(수학적 식 3)

$$R_{\theta} = \frac{R_{\theta} \times \cos \theta_f}{\sin^2 \theta_f}$$

상기 수학적 식 3의 식에서, θ_f 는 내각(internal angle)이다.

이와 같이 네가티브 C-플레이트로 적용할 수 있는 고분자 재료는 디스코틱 액정(예: 미국특허 제5,583,679호)과 주쇄에 평평한(planar) 페닐기(phenyl group)를 가지고 있는 폴리 이미드(예: 미국특허 제5,344,916호), 및 두께 방향으로 위상 지연체인 저분자량의 방향족 화합물을 포함하는 셀룰로오스 에스테르 필름(예: 세계공개특허공보 WO 2000/55657)가 있다.

이들 재료 중에서 디스코틱 액정은 그 자체로는 사용할 수 없고 투명 지지체에 수 μm 의 두께로 정밀 코팅하여 사용해야 하므로, 코팅 공정시 발생하는 비용 뿐 만 아니라 디스코틱 액정의 비교적 큰 복굴절률로 인해 코팅 두께의 미소한 차이에 의해서도 상대적으로 큰 위상차의 불균일을 가져오며, 코팅기재 필름 표면에 남아 있거나 디스코틱 액정 용액에 존재하는 먼지 등의 이물로 인한 광학적 결함(defect) 등과 같은 문제가 있다.

또한 폴리 이미드는 가시광선 대에서의 광흡수로 인해 광 손실과 같은 결함이 있으며, 접착력이 부족하며 수분 흡수율이 높아 접착제면에서 쉽게 박리가 일어나는 문제가 있다.

셀룰로오스 에스테르계 필름은 높은 수분 흡수율로 인하여 치수 안정성 및 접착면에서의 박리와 같은 문제가 있으며, 상대적으로 많은 양의 저분자량의 위상지연체 화합물의 함량으로 인해 내구성에서 고리형 올레핀계 중합체 보다 불리하다. 또한 이들 방향족 위상지연체 화합물을 포함하는 수지들은 가시광선 영역 대에서의 흡수로 인해 하기 수학적 식 4로 표시되는 셀메이어의 식(Sellmeyer's formula)과 같이 가시광선 영역에서 비교적 큰 파장 분산 특성을 가진다.

(수학적 식 4)

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{A_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{A_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \dots$$

상기 수학적 식 4의 식에서,

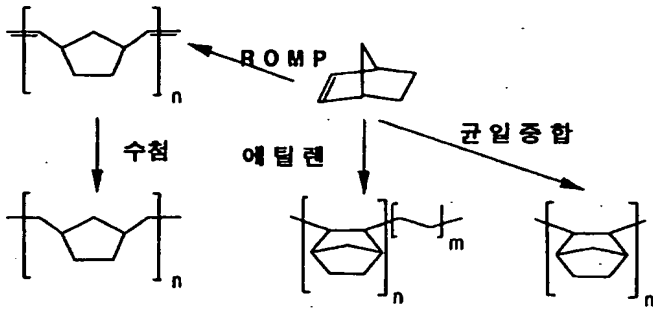
n 은 굴절률이고, λ_1, λ_2 ..는 광흡수단의 파장이고, A_1, A_2 는 적절한 매개변수(fitting parameter)이다.

이와 같은 방향족 화합물을 포함한 고분자 재료는 파장에 따라 위상차의 변화율이 크므로 상기 재료를 보상필름으로 사용하였을 경우, 상기 재료들로 인한 파장 분산에 대한 보상도 고려하여야 하는 어려움이 따른다. 즉, 상기 소재들로 구성된 보상필름이 최고의 광 효율을 나타내는 파장 550 nm 근방의 광의 보상에 대해 최적화될 경우 다른 파장의 광에 대한 최적의 보상 조건에서 어긋나서 착색 문제가 발생하게 된다. 이와 같은 문제는 디스플레이의 색상을 조절하는데 문제점을 야기한다.

이에 반하여 고리형 올레핀계 중합체는 가시광선 영역 대에서의 광흡수단이 없으므로 파장 분산 특성이 편평(flat)하여 파장에 대한 위상차 값의 변화가 적다. 고리형 올레핀의 공중합체는 문헌 등을 통하여 잘 알려져 있으며, 탄화수소의 함량이 높아서 유전상수가 낮으며 흡습성이 낮은 특성을 갖는다.

고리형 단량체를 중합하는 방법은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 ROMP(ring opening metathesis polymerization), HROMP(ring opening metathesis polymerization followed by hydrogenation), 에틸렌과의 공중합, 및 균일 중합 등이 있다. 하기 반응식 1에서 보여 주듯이 같은 단량체를 이용해 각각 다른 중합 방법을 적용할 경우 다른 구조를 가진 중합체가 얻어지며, 이들 중합체의 물성도 각각 다르다.

[반응식 1]



상기 ROMP에 의해 합성되는 폴리머는 주쇄의 불포화 때문에 열안정성 및 산화 안정성이 크게 떨어지며, 열가소성 수치나 열경화성 수치로 사용된다. 그러나 이 방법을 통해 만들어진 폴리머는 산화 안정성은 증대되나 열안정성이 감소되는 문제점을 나타낸다. 수첨은 일반적으로 ROMP 폴리머의 유리전이온도를 약 50 °C 증가시키나 고리형 단량체 사이에 위치한 에틸렌 그룹으로 인하여 여전히 낮은 유리전이온도를 보이는 것으로 알려져 있다(Metcon 99).

이외에도 합성 단계가 증대된 데서 비롯된 비용의 증가와 폴리머의 약한 기계적 물성 등이 이러한 폴리머의 상업적 응용에 장애가 되고 있다. 지르코늄 계열의 메탈로센 촉매를 사용하는 경우 분자량 분포가 작으면서도 고분자량의 폴리머가 얻어진다고 보고되었다(Plastic News, Feb. 27, 1995, p.24). 그러나 고리형 단량체의 농도가 높아짐에 따라 활성이 감소되며, 이 공중합체는 유리전이온도가 낮은 단점($T_g < 200$ °C)을 보인다. 또한 열안정성이 증대되어도 기계적 강도가 약하며 용매나 할로젠화 탄화수소 용매에 대한 내화학성이 낮은 단점이 있다.

균일계 촉매를 사용해 부가 중합으로 얻어진 고리형 올레핀계 중합체는 모든 주쇄의 단량체 유닛(unit)에 딱딱하고(rigid)하고 입체적으로 벌키(bulky)한 고리구조를 가지므로 T_g 가 아주 높은 무정형 고분자이어서 결정성 고분자에서와 같이 산란으로 인한 광손실이 없으며 파이-콘쥬게이션(π -conjugation)으로 인한 가시광선 영역에서의 광흡수가 없다. 특히 유기금속 화합물을 촉매로 사용한 부가 중합으로 이루어진 분자량이 비교적 큰 고리형 올레핀계 중합체는 낮은 유전율을 가지고 있으며 전기적으로 우수한 등방성을 갖는다(J. Appl. Polym. Sci. Vol 80, p2328, 2001).

이와 같은 고투과도와 저복굴절률, 높은 T_g 와 같은 물성 때문에 노보넨 단량체를 이용해 중합된 중합체들은 도광판 그리고 광디스크와 같은 광학 용도와 저유전율과 우수한 접착력, 전기적 등방성, 그리고 높은 T_g 로 인해 절연 소재로도 사용 되어질 수 있다.

탄화수소로 이루어진 폴리머에 치환기를 도입하는 방법은 폴리머의 화학적 물리적 특성을 조절할 수 있는 유용한 방법이다. 그러나 극성 작용기가 있는 치환기를 도입하는 경우, 종종 이러한 극성 작용기에 있는 자유전자쌍이 활성 촉매점과 반응하여 촉매의 독으로 작용하기 때문에 극성 작용기를 폴리머에 도입하는 것은 쉬운 일이 아니며 따라서 도입 할 수 있는 치환기의 종류나 양에 있어서 한계가 있다. 치환기가 있는 고리형 단량체를 중합하는 경우 얻어진 폴리머는 분자량이 낮은 것으로 알려져 있다. 일반적으로 노보넨계 고분자들은 후전이 유기금속 촉매를 이용하여 중합하는데 이들 대부분의 촉매들은 극성기를 포함한 단량체를 중합시키는데 낮은 활성을 보이며, 생성된 고분자는 일반적으로 분자량이 10,000 이하이다(Risse et al., Macromolecules, 1996, Vol. 29, 2755-2763; Risse et al., Makromol. Chem. 1992, Vol. 193, 2915-2927; Sen et al., Organometallics 2001, Vol 20, 2802-2812, Goodall et al., 미국특허 제5,705,503호).

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 고려하여, 코팅 공정이 불필요하고 가시광선 영역에서 광흡수로 인한 손실이 없으며, 두께 방향으로 네가티브 복굴절(negative birefringence)을 갖는 고리형 올레핀계 중합체를 포함하는 광학 이방성필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 다른 목적은 고리형 올레핀에 도입하는 작용기의 종류 및 함량을 조절하여 필름의 두께 방향의 복굴절률을 조절할 수 있는 광학 이방성 필름의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 내흡습성이 우수하여 내구성이 좋은 광학 이방성 필름 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 파장에 따른 복굴절률의 변화가 적은 광학 이방성 필름 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 코팅 공정이 불필요하고 가시광선 영역에서 광흡수로 인한 손실이 없는 두께 방향으로 네가티브 복굴절(negative birefringence)을 갖는 고리형 올레핀계 중합체를 포함하는 광학 보상 필름을 포함하는 액정 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 고리형 올레핀계 부가 중합체를 포함하는 네가티브 C-플레이트(negative C-plate) 형 광학 이방성 필름을 제공한다.

또한 본 발명은 하기 수학적 식 1로 표시되는 리타레이션 값(R_{th})은 30 내지 1000 nm이고, 파장 분산 특성인 일정한 경사각에서 관찰되는 두 파장에서의 위상차비는 (R_{450}/R_{550})이 1 내지 1.05 이고, (R_{650}/R_{550})이 0.95 내지 1 인 광학 이방성 투명 필름을 제공한다:

상기 R_{450} 은 파장 450 nm에서의 위상차 값이고, R_{550} 은 파장 550 nm에서의 위상차 값이며, R_{650} 은 파장 650 nm에서의 위상차 값이며,

(수학적 식 1)

$$R_{th} = \Delta(n_y - n_z) \times d$$

상기 수학적 식 1의 식에서,

n_y 는 파장 550 nm에서 측정되는 면내의 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,

n_z 는 파장 550 nm에서 측정되는 두께 방향의 굴절률이고,

d 는 필름의 두께이다.

또한 고리형 올레핀계 부가 중합체를 포함하는 액정 표시장치(liquid crystal display)용 광학 이방성 보상 필름을 제공한다.

또한 본 발명은 고리형 올레핀 중합체를 포함하는 네가티브 C-플레이트 형 광학 이방성 필름의 제조방법에 있어서,

- 노보넨계 단량체를 부가 중합하여 노보넨계 부가 중합체를 제조하는 단계;
- 상기 노보넨계 부가 중합체를 용매에 용해하여 노보넨계 부가 중합체 용액을 제조하는 단계; 및
- 상기 노보넨계 부가 중합체 용액을 기판 위에 코팅, 또는 캐스팅하고 건조하는 캐스팅(casting) 단계

를 포함하는 광학 이방성 필름의 제조방법을 제공한다.

또한 본 발명은 고리형 올레핀계 부가 중합체를 포함하는 네가티브 C-플레이트(negative C-plate) 형 광학 이방성 필름을 포함하는 액정 표시 장치를 제공한다.

이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

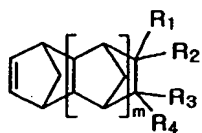
본 발명은 네가티브 C-플레이트(negative C-plate)형의 광학 이방성 필름을 제공하는 것으로, 특히 노보넨계 단량체를 부가 중합 방법으로 제조하여 얻는 고리형 올레핀 부가 중합체를 함유하는 필름과 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 액정 표시 장치를 제공하는 것이다.

본 발명자들은 일반적인 고리형 올레핀의 형태적인 유닛(conformational unit)이 하나 또는 두 개의 안정한 회전 상태(rotational state)를 가지므로 딱딱한(rigid) 페닐 고리(phenyl ring)를 주쇄로 한 폴리 이미드와 같이 연장된 배향(extended conformation)을 이루므로 단분자에서의 이방성을 가질 수 있으며, 또한 연장된 배향(extended conformation)을 갖는 노보넨계 고분자에 극성기를 도입하면, 뭉뭉한(compact) 배향(conformation)을 갖고 있는 고분자의 경우보다 극성기의 도입으로 분자간(intermolecular)의 상호작용(interaction)이 증가하게 되며, 따라서 분자간의 충전(packing)에 방향성(directional order)을 갖게 되어 광학적, 및 전기적으로 이방성을 더욱 가지게 됨을 발견하게

되어 본 발명을 완성하게 되었다.

본 발명의 노보넨계 단량체를 부가 중합 방법으로 제조되는 고리형 올렌핀계 부가 중합체는 하기 화학식 1과 같은 노보넨계 단량체를 단독으로 사용하여 부가 중합하여 제조된 호모 중합체, 또는 서로 다른 2 종 이상을 부가 공중합하여 제조된 공중합체를 포함한다.

(화학식 1)



상기 화학식 1의 식에서,

m은 0 내지 4의 정수이고,

R₁, R₂, R₃, 및 R₄는 각각 독립적으로, 또는 동시에, 수소; 할로젠;

탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 또는

탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알킬(haloalkyl), 할로알케닐(haloalkenyl), 또는 할로비닐(halovinyl); 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 할로시클로알킬(halocycloalkyl); 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 할로아릴(haloaryl); 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 할로아랄킬(haloaralkyl); 탄소수 3 내지 20의 할로알키닐(haloalkynyl); 및 적어도 하나 이상의 산소, 질소, 인, 황, 실리콘, 또는 보론을 포함하는 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)로 이루어진 군으로부터 선택되는 극성 작용기이고,

상기 R₁, R₂, R₃, 및 R₄는 수소, 할로젠, 또는 극성 작용기가 아니면 R₁과 R₂, 또는 R₃와 R₄가 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹을 형성할 수 있고, 또는 R₁ 또는 R₂가 R₃ 및 R₄ 중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 24의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있다.

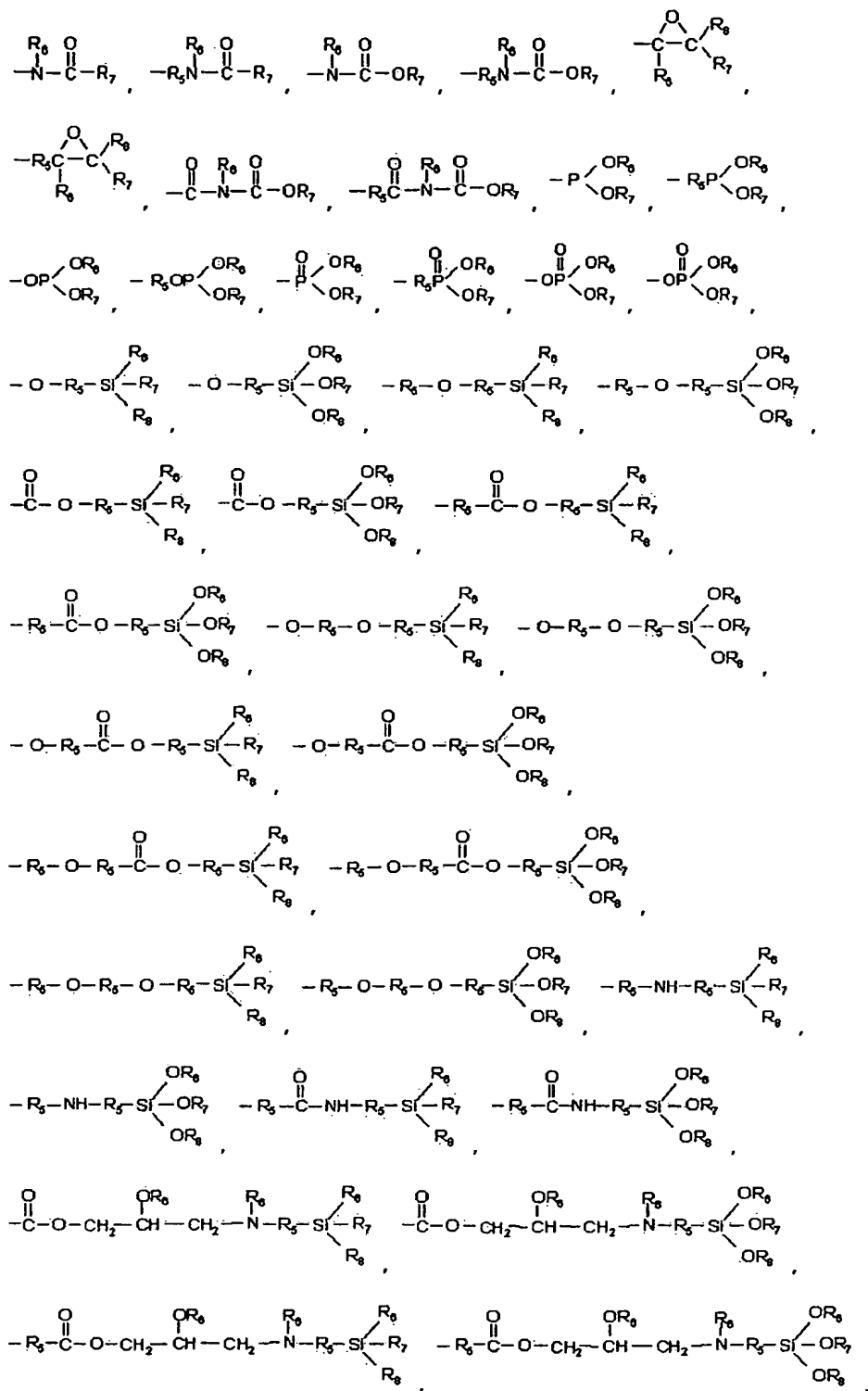
상기 화학식 1의 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)는 하기 작용기로부터 선택될 수 있으며, 이들로만 한정되는 것은 아니다.

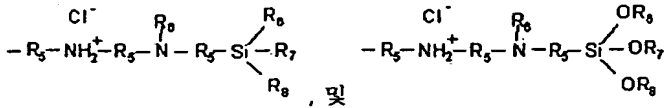
-C(O)OR₆, -R₅C(O)OR₆, -OR₆, -OC(O)OR₆, -R₅OC(O)OR₆, -C(O)R₆, -R₅C(O)R₆, -OC(O)R₆, -R₅OC(O)R₆, -(R₅O)_p-OR₆, -(OR₅)_p-OR₆, -C(O)-O-C(O)R₆, -R₅C(O)-O-C(O)R₆, -SR₆, -R₅SR₆, -SSR₆, -R₅SSR₆, -S(=O)R₆, -R₅S(=O)R₆, -R₅C(=S)R₆, -R₅C(=S)SR₆, -R₅SO₃R₆, -SO₃R₆, -R₅N=C=S, -NCO, R₅-NCO, -CN, -R₅CN, -NNC(=S)R₆, -R₅NNC(=S)R₆, -

NO₂, -R₅NO₂,
 $\begin{array}{c} R_6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ -C(O)N- \\ \diagdown \quad \diagup \\ R_7 \end{array}$, $\begin{array}{c} R_6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ -R_5C(O)N- \\ \diagdown \quad \diagup \\ R_7 \end{array}$, $\begin{array}{c} R_6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ -Si- \\ \diagdown \quad \diagup \\ R_7 \end{array}$, $\begin{array}{c} R_6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ -R_5Si- \\ \diagdown \quad \diagup \\ R_7 \end{array}$, $\begin{array}{c} OR_6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ -S- \\ \diagdown \quad \diagup \\ OR_6 \end{array}$, $\begin{array}{c} OR_6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ -R_5S- \\ \diagdown \quad \diagup \\ OR_6 \end{array}$,

$\begin{array}{c} R_6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ -N- \\ \diagdown \quad \diagup \\ R_7 \end{array}$, $\begin{array}{c} R_6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ -R_5N- \\ \diagdown \quad \diagup \\ R_7 \end{array}$, $\begin{array}{c} R_6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ -OC(O)N- \\ \diagdown \quad \diagup \\ R_7 \end{array}$, $\begin{array}{c} R_6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ -R_5OC(O)N- \\ \diagdown \quad \diagup \\ R_7 \end{array}$, $\begin{array}{c} O \\ || \\ -SR_6 \end{array}$, $\begin{array}{c} O \\ || \\ -R_5SR_6 \end{array}$,

$\begin{array}{c} O \\ || \\ -R_5OSR_6 \end{array}$, $\begin{array}{c} O \\ || \\ -OSR_6 \end{array}$, $\begin{array}{c} O \\ || \\ -R_5OSR_6 \end{array}$, $\begin{array}{c} R_6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ -B- \\ \diagdown \quad \diagup \\ R_7 \end{array}$, $\begin{array}{c} R_6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ -R_5B- \\ \diagdown \quad \diagup \\ R_7 \end{array}$, $\begin{array}{c} OR_6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ -B- \\ \diagdown \quad \diagup \\ OR_6 \end{array}$, $\begin{array}{c} OR_6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ -R_5B- \\ \diagdown \quad \diagup \\ OR_6 \end{array}$,





상기 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)의 각각의 R_5 는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 할로알킬, 알케닐, 할로알케닐, 비닐, 할로비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 4 내지 12의 시클로알킬 또는 할로시클로알킬; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴 또는 할로아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl) 또는 할로아랄킬; 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl) 또는 할로알키닐이고,

각각의 R_6 , R_7 , 및 R_8 은 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 할로알킬, 알케닐, 할로알케닐, 비닐, 할로비닐, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 4 내지 12의 시클로알킬 또는 할로시클로알킬; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴 또는 할로아릴, 아릴옥시, 할로아릴옥시; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl) 또는 할로아랄킬; 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl) 또는 할로알키닐이며,

각각의 p 는 1 내지 10의 정수이다.

본 발명의 노보넨계 단량체는 하기 화학식 2과 같은 최소한 하나의 노보넨(바이시클로[2,2,1]헵트-2-엔(bicyclo[2.2.1]hept-2-ene)) 단위를 포함하는 단량체를 뜻한다.

(화학식 2)



본 발명의 네가티브 C-플레이트(negative C-plate)형의 광학 이방성 필름의 재질인 노보넨계 부가 중합체는 노보넨계 단량체를 부가 중합하여 제조되는 모든 고리형 올레핀계 중합체가 사용될 수 있으며, 부가 중합시 선택하는 촉매 시스템에 따라서 다양한 고리형 올레핀계 중합체를 제조하여 사용할 수 있다. 제조되는 부가 중합체의 종류는 비극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체의 호모 중합체, 서로 다른 비극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체들의 공중합체, 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체의 호모 중합체, 서로 다른 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체들의 공중합체, 또는 비극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체와 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체의 공중합체들이 될 수 있다. 특히 수평균 분자량이 10,000 이상인 극성기를 갖고 있는 노보넨계 중합체를 함유하는 것이 바람직하다. 이들 부가 중합 방법은 통상적인 중합방법과 같이 용매에 중합하고자 하는 단량체, 및 촉매를 혼합하여 제조한다.

이들 고리형 올레핀계 중합체는 특정의 촉매 시스템에 따라서 도입할 수 있는 극성기의 제한이 없으며, 이들 극성 작용기 또는 비극성 작용기의 종류와 양을 바꾸면 광학 이방성을 조절할 수 있는 일련의 폴리머 중합이 가능하며 이와 같은 폴리머는 LCD용 보상필름에 적용이 가능하다.

상기 극성기가 도입된 고리형 올레핀계 부가 중합체는 다양한 방법으로 제조될 수 있으며, 특히 노보넨계 단량체를 10 종의 전이금속 촉매 하에서 부가 중합하여 얻는 것이 바람직하다.

더욱 바람직하게는 10 종의 전이금속 화합물의 촉매성분, 15족 원소를 포함하는 전자 주개 역할을 할 수 있는 비공유 전자쌍을 가진 유기 화합물의 조촉매 성분, 및 상기 전이금속에 약하게 배위될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 13족 원소를 포함하는 염의 조촉매 성분을 포함하는 촉매 시스템의 촉매성분과 상기 화학식 1의 노보넨계 단량체를 접촉시켜 부가 중합하는 단계를 포함하여 극성기가 도입된 고리형 올레핀계 중합체를 고수율, 고분자량으로 제조하는 것이다.

또한 에스테르기나 아세틸기와 같은 극성기가 포함된 고리형 올레핀계 중합체를 제조한다면,

- i) 10 종의 전이금속 화합물;
- ii) 콘 각도가 적어도 160° 인 중성의 15족 전자주개 리간드를 함유하는 화합물; 및

iii) 상기 i)의 전이금속에 약하게 배위될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 염

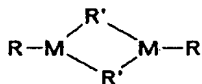
을 포함하는 촉매시스템의 촉매성분과 상기 화학식 1의 노보넨계 단량체에서 선택되는 에스테르기 또는 아세틸기의 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체를 접촉시켜 부가 중합하는 단계를 포함하여 에스테르기 또는 아세틸기의 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체를 제조하는 것이 바람직하다. 그러나 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체, 및 이의 제조방법은 이들만으로 한정되는 것이 아니다.

상기 i)의 10 족의 전이금속은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 또는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물이 바람직하다:

(화학식 3)

$M(R)(R)$

(화학식 4)



상기 화학식 3, 및 화학식 4의 식에서,

M은 10족 금속이고,

R, 및 R 은 각각 약하게 배위될 수 있는 음이온(weakly coordinating anion)에 의해 쉽게 떨어져 나갈 수 있는 음이온의 리빙그룹(leaving group)으로서, 하이드로카빌, 할로젠, 나이트레이트(nitrate), 아세테이트(acetate), 트리플레이트(trifluoromethanesulfonate), 비스트리플루오로메탄설포이미드(bistrifluoromethanesulfonimide), 토실레이트, 카르복실레이트, 아세틸아세토네이트, 카르보네이트, 알루미늄네이트, 보레이트, SbF_6^- 와 같은 안티모네이트(antimonate), AsF_6^- 와 같은 아세네이트(arsenate), PF_6^- 또는 PO_4^- 와 같은 포스페이트(phosphate), ClO_4^- 와 같은 퍼클로레이트(perchlorate), $(R)_2N$ 와 같은 아마이드(amide), 및 $(R)_2P$ 와 같은 포스파이드(phosphide)로 이루어진 그룹에서 선택될 수 있으며;

이때 상기 하이드로카빌 음이온은 하이드라이드, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 할로알킬, 알케닐, 할로알케닐, 비닐 또는 할로비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬 또는 할로시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴 또는 할로아릴; 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 아릴 또는 할로아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl) 또는 할로아랄킬; 및 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl) 또는 할로알키닐로 이루어진 음이온군으로부터 선택될 수 있으며,

상기 아세테이트나 아세틸아세토네이트 음이온은 각각 $[RC(O)O]^-$ 또는 $[RC(O)CHC(O)R]^-$ 과 같은 σ 결합과 π 결합을 제공하는 음이온 리간드이고,

상기 R, R 및 R 은 각각 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 할로알킬, 알케닐, 할로알케닐, 비닐 또는 할로비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬 또는 할로시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴 또는 할로아릴; 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 아릴 또는 할로아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl) 또는 할로아랄킬; 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl) 또는 할로알키닐이다.

상기 ii)의 콘 각도가 적어도 160° 인 중성의 15족 전자주게 리간드를 함유하는 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물, 또는 화학식 6으로 표시되는 화합물이 바람직하다:

(화학식 5)

$P(R^5)_{3-c} [X(R^5)_d]_c$

상기 화학식 5의 식에서,

X는 산소, 황, 실리콘, 또는 질소이고;

c는 0 내지 3의 정수이며; X가 산소나 황이면 d는 1이고, X가 실리콘이면 d는 3이고, X가 질소이면 d는 2이며;

c가 3이고, X가 산소이면 두 개 또는 세 개의 R⁵는 산소와 서로 연결되어 시클릭 그룹을 형성할 수 있고; c가 0이면 두 개의 R⁵는 서로 연결되어 포스파사이클(phosphacycle)을 형성할 수 있고;

R⁵는 각각 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알킬)실릴, 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알콕시)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴록시)실릴; 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알킬)실록시; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬)실록시; 또는 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴)실록시이고; 이때 각각의 치환기는 선형 또는 가지 달린 할로알킬, 또는 할로젠으로 치환될 수 있으며;

(화학식 6)



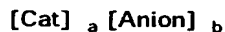
상기 화학식 6의 식에서,

R⁵는 화학식 5의 식의 정의와 동일하며;

R⁶은 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl)이다.

또한 상기 iii)의 상기 i)의 전이금속에 약하게 배위될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 염은 하기 화학식 7로 표시되는 염이 바람직하다:

(화학식 7)



상기 화학식 7의 식에서,

Cat는 수소; 1족 금속, 2족 금속, 또는 전이금속의 양이온; 및 이들 양이온을 함유하는 유기단으로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온이며, 이 양이온에는 상기 ii)의 약하게 결합하는 중성의 15족 전자주개 화합물이 결합될 수 있으며;

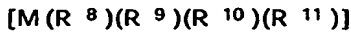
Anion은 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 금속 M에 약하게 배위될 수 있는 음이온이며, 보레이트, 알루미늄에이트, SbF₆⁻, PF₆⁻, AlF₃O₃SCF₃⁻, SbF₅SO₃F⁻, AsF₆⁻, 퍼플루오로아세테이트(perfluoroacetate; CF₃CO₂⁻), 퍼플루오로프로피오네이트(perfluoropropionate; C₂F₅CO₂⁻), 퍼플루오로부틸레이트(perfluorobutylate; CF₃CF₂CF₂CO₂⁻), 퍼클로레이트(perchlorate; ClO₄⁻), 파라-톨루엔설포네이트(p-toluenesulfonate; p-CH₃C₆H₄SO₃⁻), SO₃CF₃⁻, 보라타벤젠, 및 할로젠으로 치환되거나 치환되지 않은 카보레인으로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이며;

a와 b는 각각 양이온과 음이온의 개수를 나타내며, 이들은 cat와 anion이 전기적으로 중성이 되도록 전하를 맞추도록 정하여진다.

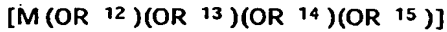
상기 화학식 7의 양이온을 포함하는 유기단은 [NH(R⁷)₃]⁺, 또는 [N(R⁷)₄]⁺인 암모늄; [PH(R⁷)₃]⁺, 또는 [P(R⁷)₄]⁺인 포스포늄; [C(R⁷)₃]⁺인 카보늄; [Si(R⁷)₃]⁺인 실리튬으로 이루어진 군; [Ag]⁺, [Cp2Fe]⁺ 또는 [H(OEt)₂]⁺으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 여기에서, 상기 각각의 R⁷은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 할로젠으로 치환된 알킬 또는 실릴 알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 할로젠으로 치환된 시클로알킬 또는 실릴 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 할로젠으로 치환된 아릴 또는 실릴 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 할로젠으로 치환된 아랄킬 또는 실릴 아랄킬이다.

또한 상기 화학식 3, 4 및 7의 보레이트 또는 알루미늄네이트는 하기 화학식 8로 표시되는 음이온, 또는 화학식 9로 표시되는 음이온이 바람직하다.

(화학식 8)



(화학식 9)



상기 화학식 8, 및 화학식 9의 식에서,

M는 보론이나 알루미늄이고;

각각의 $R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$, 및 R^{15} 는 할로젠; 할로젠으로 치환되었거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 또는 알케닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아라킬(aryl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 트리알킬실록시; 또는 탄소수 18 내지 48의 선형 또는 가지 달린 트리아릴실록시이다.

이 촉매 시스템은 적당한 리간드를 도입하여 엔도 이성질체의 에스테르기나 아세틸기에 의한 촉매 활성 저하를 피할 수 있는 고허성의 촉매 시스템으로, 에스테르기나 아세틸기의 극성기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 손쉽게 제조할 수 있게 한다.

본 발명의 네가티브 C-플레이트(negative C-plate)형의 광학 이방성 필름을 제조할 때 사용되는 고리형 올레핀계 부가 중합체는 가시광선 영역에서 광흡수로 인한 광손실이 없으며, 비교적 낮은 수분 흡수율을 보이고, 극성 작용기가 도입되는 경우 비극성 작용기만 존재할 때에 비하여 높은 표면 장력을 갖고 있으며, 폴리비닐알코올(PVA) 필름 또는 Cr과 같은 금속과의 접착력도 우수하다.

본 발명의 광학 이방성 필름은 두께 방향으로 네가티브 복굴절률(negative birefringence)을 증가시키기 위해서 상기 화학식 1의 노보넨계 단량체의 작용기중에서 에스테르기나 아세틸기를 도입하는 것이 바람직하며, 이외에도 알콕시기, 아미노기, 하이드록실기, 카르보닐기, 할로젠족 원소를 포함한 작용기를 도입할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 하기 실시예에서 보여주듯이 노보넨에 도입할 치환기의 종류와 함량을 변화시킴에 따라 굴절율과 R_m 값을 조절할 수 있다.

일반적으로 높은 R_m 값을 얻기 위해서는 상기 화학식 1의 m 값이 큰 고리형 올레핀을 도입하거나, 극성 작용기의 함량을 늘이거나, 노보넨계 단량체의 치환체의 길이를 결정하는 R_1, R_2, R_3, R_4 및 R_5 에 존재하는 탄소수를 줄여서 치환체의 길이를 줄이거나, 높은 극성을 갖는 작용기를 도입하거나 혹은 R_1 , 또는 R_2 가 R_3 , 및 R_4 중의 어느 하나와 연결되어 또는 탄소수 6 내지 24의 방향족 고리화합물을 형성한 고리형 올레핀을 도입하여 달성할 수 있다.

본 발명의 네가티브 C-플레이트(negative C-plate)형의 광학 이방성 필름은 상기에서 설명한 고리형 올레핀계 부가 중합체를 용매에 녹여 용매 캐스팅 방법으로 필름 또는 시트상으로 제조한다.

이러한 필름은 비극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체의 호모 중합체, 서로 다른 비극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체들의 공중합체, 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체의 호모 중합체, 서로 다른 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체들의 공중합체, 또는 비극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체와 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체의 공중합체로부터 필름을 제조하는 것이며, 또한 1종 이상의 이들 고리형 올레핀계 중합체의 블렌드로부터도 필름을 제조할 수 있다.

용매 캐스팅에 사용되는 유기 용매는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 녹여 적당한 점도를 나타내는 용매를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 에테르, 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 케톤, 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 에스테르, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 할로젠화 탄화수소, 및 방향족 화합물 군으로부터 1종 이상 선택할 수 있다. 상기 에테르, 케톤, 및 에스테르 화합물은 환 구조를 가질 수 있으며 에테르, 케톤, 에스테르의 관능기를 두 개 이상 갖는 화합물도 사용될 수 있으며, 하나 이상의 관능기와 할로젠 원소를 함께 갖고 있는 화합물도 사용될 수 있다.

상기 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 에테르의 예는 디이소프로필 에테르, 디메톡시메탄, 또는 테트라하이드로퓨란 등이 있으며, 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 에스테르의 예는 에틸 포르메이트, 프로필 포르메이트, 펜틸 포르메이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 이소부틸 아세테이트, 또는 펜틸 아세테이트 등이 있으며, 할로젠화 탄화수소는 바람직하게 1 또는 4 개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 하나의 탄소 원자를 갖으며, 바람직한 할로젠 원자는 염소이며 대표적인 예로서는 메틸렌 클로라이드이다. 또한 방향족 화합물의 예는 벤젠, 톨루엔, 또는 클로로벤젠 등이 있다.

고리형 올레핀계 부가 중합체를 용매에 녹여 용매 캐스팅 방법으로 필름을 제조하는 방법은 고리형 올레핀계 부가 중합체를 고분자 함량 5 내지 95 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 60 중량%으로 용매에 투입하고 상온에서 교반하여 제조하는 것이 바람직하다. 이때 제조된 용액의 점도는 100 내지 20000 cps, 더욱 바람직하게는 300 내지 10000 cps 가 용매 캐스팅에 바람직하며, 필름의 기계적인 강도와 내열성, 내광성, 취급성을 개선하기 위하여 가소제, 열화 방지제, 자외선 안정제, 또는 대전 방지제와 같은 첨가제를 첨가할 수 있다.

상기 가소제는 카르복실산 에스테르 또는 인산 에스테르를 사용할 수 있다. 카르복실산 에스테르의 예는 디메틸 프탈레이트(DMP), 디에틸 프탈레이트(DEP), 디부틸 프탈레이트(DBP), 디옥틸 프탈레이트(DOP), 디페닐 프탈레이트(DPP), 또는 디에틸헥실 프탈레이트(DEHP) 등이 있으며, 인산 에스테르의 예는 트리페닐 포스페이트(TPP), 또는 트리크레실 포스페이트(TCP) 등이 있다. 이들 저분자량의 가소제를 지나치게 많이 사용하게 되면 필름 표면으로의 확산으로 인한 내구성의 저하와 같은 문제가 발생할 수 있으므로 적당한 수준(예를 들면 0.1, 내지 20 중량% 범위)에서 사용하는 것이 바람직하며, 유리전이 온도가 높은 고리형 올레핀계 부가 중합체일수록 가소제의 함량을 증가시키는 것이 바람직하다.

상기 열화 방지제는 페놀계 유도체 또는 방향족 아민계를 사용하는 것이 바람직하며, 필름의 광학적, 기계적 성질 및 내구성을 저하시키지 않는 범위에서 사용량을 설정하는 것이 바람직하다.

상기 페놀계 열화 방지제의 예는 옥타데실-3-(4-히드록시-3,5-디-터셔리-부틸페닐) 프로피오네이트(Octadecyl-3-(4-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl) propionate; Ciba-Geigy 사 제조 Irganox 1076), 테트라비스[메틸렌-3-(3,5-디-터셔리-부틸-4-히드록시페닐) 프로피오네이트 메탄(Tetrakis[methylene-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] methane; Ciba-Geigy 사 제조 Irganox 1010), 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스-(3,5-디-터셔리-부틸-4-히드록시벤질) 벤젠(1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) benzen; Ciba-Geigy 사 제조 Irganox 1330), 또는 트리스-(3,5-디-터셔리-부틸-4-히드록시벤질)이소아민(Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) isoamine; Ciba-Geigy 사 제조 Irganox 3114) 등이 있다.

또한 상기 방향족 아민계 열화 방지제의 예는 페닐-알파-나프틸아민(Phenyl- α -naphthylamine), 페닐-베타-나프틸아민(Phenyl- β -naphthylamine), N,N-디페닐-파라-페닐렌디아민(N,N-Diphenyl-p-phenylenediamine), 또는 N,N-디-베타-나프틸-파라-페닐렌디아민(N,N-Di- β -naphthyl-p-phenylenediamine) 등이 있다.

상기 열화 방지제는 과산화물 분해제인 포스파이트계 화합물 또는 설파이드계 화합물과 함께 사용될 수 있다. 포스파이트계 과산화물 분해제의 예는 트리스(2,4-디-터셔리-부틸페닐)포스파이트(Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phospite; Ciba-Geigy 사 제조 Irgafos 168) 등이 있으며, 설파이드계 과산화물 분해제의 예는 디라우릴 설파이드(Dilauryl sulfide), 디라우릴 티오디프로피오네이트(Dilauryl thiodipropionate), 디스테아릴 티오디프로피오네이트(Distearyl thiodipropionate), 머캅토벤조티오아졸(Mercaptobenzothiazole), 테트라메틸티우라인 디설파이드(Tetramethylthiurain disulfide) 등이 있다.

상기 자외선 안정제는 벤조페논계, 살리실산계, 또는 벤조트리아제를 사용하는 것이 바람직하며, 벤조페논계 자외선 안정제의 예는 2-히드록시-4-옥토시벤조페논(2-Hydroxy-4-octoxybenzophenone), 또는 2,2-디히드록시-4,4-디옥토시 벤조페논(2,2-Dihydroxy-4,4-dioctoxy benzophenone) 등이 있으며, 살리실산계 자외선 안정제의 예는 파라-옥틸 페닐 살리실레이트(p-Octyl phenyl salicylate) 등이 있으며, 벤조 트리아제 자외선 안정제의 예는 2-(2-히드록시-5-메틸페닐) 벤조페논(2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl) benzophenone) 등이 있다.

상기 대전 방지제는 폴리노보넨 용액에 혼합하여 사용할 수 있는 대전방지제라면 전부 사용 가능하며, 특히 표면 고 유 저항이 10^{10} 이하인 것이 바람직하다. 사용 가능한 대전 방지제의 종류는 비이온계, 음이온성, 또는 양이온성 대전방지제 등이 있다.

비이온계 대전 방지제는 폴리옥시 에틸렌 알킬 에테르 류, 폴리옥시 에틸렌 알킬 페놀 에테르 류, 폴리옥시 에틸렌 알킬 에스테르 류, 폴리옥시 에틸렌 스테아릴 아민, 또는 폴리옥시 에틸렌 알킬 아민 등이 있다.

음이온성 대전방지제는 황산 에스테르 염류, 알킬 알릴 술폰산 염류, 지방족 아마이드 술폰산 염류, 또는 인산 에스테르 염류 등이 있다.

양이온성 대전 방지제는 지방족 아민 염류, 알킬 피리디늄 염, 이미다졸린 유도체, 베타인형 고급 알킬 아미노 유도체, 황산 에스테르 유도체, 또는 인산 에스테르 유도체 등이 있다.

이외에도 이온성 고분자 화합물을 들 수 있으며, 일본공개특허공보 소49-23828호에 개시된 음이온성 고분자 화합물, 일본공개특허공보 소55-734호, 일본공개특허공보 소59-14735호, 일본공개특허공보 소57-18175호에 개시된 주 고리 중에 해리기를 갖는 아이오넨 형 화합물, 일본공개특허공보 소53-13223호에 개시된 양이온성 고분자 화합물과 일본공개특허공보 평5-230161호에 개시된 그래프트 공중합체 등이 대전 방지제로 사용될 수 있다.

본 발명의 고리형 올레핀계 부가 중합체 용액을 경면 상태로 연마된 밴드나 드럼 또는 유리판 위에 캐스팅 또는 코팅 하고 용매를 건조하여 광학 필름 또는 시트를 얻을 수 있다. 용매 건조 온도는 사용하는 용매의 종류에 따라 선택할 수 있다. 경면 상태로 연마된 금속 혹은 유리 기재는 표면온도가 상온 이하가 좋다. 용매를 충분히 건조한 후 형성된 필름 또는 시트는 금속 또는 유리 기재로부터 박리한다.

이와 같이 제조되는 본 발명의 고리형 올레핀계 부가 중합체의 광학 필름은 하기 수학식 1로 표시되는 리타레이션 값 (R_{th})이 30 내지 1000 nm을 만족하는 광학 이방성 투명 필름이다:

(수학식 1)

$$R_{th} = \Delta(n_y - n_z) \times d$$

상기 수학식 1의 식에서,

n_y 는 파장 550 nm에서 측정되는 면내의 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,

n_z 는 파장 550 nm에서 측정되는 두께 방향(z-axis)의 굴절률이고,

d는 필름의 두께이다.

특히 필름 두께를 30 내지 200 μ m로 하였을 때 R_{th} 값이 30 내지 1000 nm, 보다 바람직하게는 필름 두께를 50 내지 120 μ m로 하였을 때 R_{th} 값이 50 내지 600 nm의 범위를 가질 수 있다. 이 필름은 투명성이 우수하여 400 내지 800 nm에서의 광 투과도가 90 % 이상이며, 일정한 경사각에서의 두 파장에서의 위상차 비 값 (R_{450}/R_{550})과 (R_{650}/R_{550})은 각각 1.05 이하, 0.95 이상인 플랫(flat)한 파장 분산 특성을 나타낸다. 상기 R_{450} 은 파장 450 nm에서의 위상차 값이고, R_{550} 은 파장 550 nm에서의 위상차 값이며, R_{650} 은 파장 650 nm에서의 위상차 값이다. 이러한 플랫(flat)한 파장 분산 특성은 필요에 따라서 블렌딩 또는 중합체에 작용기의 도입으로 변화가 가능하다. 실제로 두 파장에서의 위상차 비는 (R_{450}/R_{550})가 1 내지 1.05, (R_{650}/R_{550})은 0.95 내지 1을 나타낸다.

본 발명의 고리형 올레핀계 부가 중합체의 광학 필름은 광학 이방성을 가지면서도 폴리비닐알코올(PVA) 등의 재질과 접착성이 매우 우수하여 폴리비닐알코올(PVA) 편광판 등에 부착시켜 사용할 수 있다. 또한 필요시 코로나 방전 처리, 글로우 방전처리, 화염 처리, 산처리, 알칼리 처리, 자외선 조사 처리, 코팅 처리로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 표면처리를 하여 사용하여도 투명성, 이방성 등을 저하시키지 않고 사용될 수 있다.

본 발명의 고리형 올레핀계 부가 중합체의 광학 이방성 필름은 액정 표시 장치에 포함되어 넓은 각도의 광 시야각에서 선명한 화질을 갖고 구동셀의 ON/OFF시의 밝기 콘트라스트(contrast)를 향상시킬 수 있으며, 특히 전압이 ON 또는 OFF 상태일 때 액정층의 굴절률이 $n_x \approx n_y < n_z$ 관계 (n_x 는 면내의 저속 축(slow axis)의 굴절률이고, n_y 는 고속 축(fast axis)의 굴절률이고, n_z 는 두께 방향의 굴절률)를 만족하는 액정 모드의 액정 표시 장치를 구현할 수 있다.

이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정하는 것이 아니다.

[실시예]

제조예 1

(노보넨 카복실릭산 메틸에스테르의 중합)

중합 반응기에 단량체로 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르와 정제된 톨루엔을 1:1 중량 비율로 투입하였다.

이 반응기에 촉매로 톨루엔에 녹인 단량체 대비 0.01 몰%의 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 과 단량체 대비 0.01 몰%의 트리사이클로헥실포스핀, 및 조촉매로 CH_2Cl_2 에 녹인 단량체 대비 0.02 몰%의 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)를 투입하고, 20 시간 동안 80 °C에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 20 시간 후에 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르(PMeNB) 중합체를 얻었다.

제조예 2

(노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 중합)

중합반응기에 단량체로 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 노보넨과 용매로 정제된 톨루엔을 1:1 중량 비율로 투입하였다.

이 반응기에 촉매로 톨루엔에 녹인 단량체 대비 0.01 몰%의 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 과 단량체 대비 0.01 몰%의 트리사이클로헥실포스핀, 및 조촉매로 CH_2Cl_2 에 녹인 단량체 대비 0.02 몰%의 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)를 투입하고, 20 시간 동안 80 °C에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 20 시간 후에 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공 오븐 에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 중합체 (PBeNB)를 얻었다

제조예 3

(노보넨 카복실릭산 부틸에스테르-노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 공중합 (노보넨 카복실릭산 부틸에스테르/노보넨 카복실릭산 메틸에스테르=7/3))

중합 반응기에 단량체로 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르와 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르를 3:7 몰 비로 투입하고 정제된 톨루엔을 전체 단량체 대비 1:1 중량 비로 투입하였다.

이 반응기에 촉매로 톨루엔에 녹인 단량체 대비 0.01 몰%의 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 과 단량체 대비 0.01 몰%의 트리사이클로헥실포스핀, 조촉매로 CH_2Cl_2 에 녹인 단량체 대비 0.02 몰%의 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)를 투입하고, 20 시간 동안 80 °C에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 20 시간 후에 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르-노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 공중합체 (PBe-7-Me-3-NB)를 얻었다.

제조예 4

(노보넨 카복실릭산 부틸에스테르-노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 공중합 (노보넨 카복실릭산 부틸에스테르/노보넨 카복실릭산 메틸에스테르=5/5))

중합 반응기에 단량체로 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르와 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르를 5:5 몰 비로 투입하고, 정제된 톨루엔을 전체 단량체 대비 1:1 중량 비로 투입하였다.

이 반응기에 촉매로 톨루엔에 녹인 단량체 대비 0.01 몰%의 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 과 단량체 대비 0.01 몰%의 트리사이클로헥실포스핀, 및 조촉매로 CH_2Cl_2 에 녹인 단량체 대비 0.02 몰%의 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)를 투입하고, 20 시간 동안 80 °C에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 20 시간 후에 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 부틸에스테르 5:5 공중합체 (PBe-5-Me-5-NB) 를 얻었다

제조예 5

(노보넨 카복실릭산 부틸에스테르-노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 공중합 (노보넨 카복실릭산 부틸에스테르/노보넨 카복실릭산 메틸에스테르=3/7))

중합 반응기에 단량체로 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르와 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르를 각각 3:7 몰 비로 투입하고, 정제된 톨루엔을 전체 단량체 대비 1:1 중량 비로 투입하였다.

이 반응기에 촉매로 톨루엔에 녹인 전체 단량체 대비 0.01 몰 % Pd(acac)₂ 과 전체 단량체 대비 0.01 몰% 트리사이클로헥실포스핀, 및 조촉매로 CH₂Cl₂에 녹인 전체 단량체 대비 0.02 몰%의 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)를 투입하고, 20 시간 동안 80 ℃에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 20 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 ℃로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 부틸에스테르 3:7 공중합체 (PBe-3-Me-7-NB)를 얻었다

제조예 6

(노보넨 카복실릭산 메틸에스테르-부틸 노보넨 공중합 (노보넨 카복실릭산 메틸에스테르/부틸 노보넨 = 7/3))

중합 반응기에 단량체로 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르와 부틸 노보넨을 7:3 몰 비로 투입하고, 정제된 톨루엔을 전체 단량체 대비 1:1 중량 비로 투입하였다.

이 반응기에 촉매로 톨루엔에 녹인 전체 단량체 대비 0.01 몰%의 Pd(acac)₂ 과 전체 단량체 대비 0.01 몰%의 트리사이클로헥실포스핀, 및 조촉매로 CH₂Cl₂에 녹인 전체 단량체 대비 0.02 몰%의 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)를 투입하고, 20 시간 동안 90 ℃에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 20 시간 후에 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 ℃로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 / 부틸 노보넨 7:3 공중합체 (PBu-7-Me-3-NB)를 얻었다

제조예 7

(노보넨 카복실릭산 메틸에스테르-부틸 노보넨 공중합 (노보넨 카복실릭산 메틸에스테르/부틸 노보넨 = 5/5))

중합 반응기에 단량체로 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르와 부틸 노보넨을 5:5 몰 비로 투입하고, 정제된 톨루엔을 전체 단량체 대비 1:1 중량 비로 투입하였다.

이 반응기에 촉매로 톨루엔에 녹인 전체 단량체 대비 0.01 몰%의 Pd(acac)₂ 과 전체 단량체 대비 0.01 몰%의 트리사이클로헥실포스핀, 및 조촉매로 CH₂Cl₂에 녹인 전체 단량체 대비 0.02 몰%의 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)를 투입하고, 18 시간 동안 90 ℃에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 18 시간 후에 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 ℃로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 / 부틸 노보넨 5:5 공중합체 (PBu-5-Me-5-NB)를 얻었다

제조예 8

(노보넨 카복실릭산 메틸에스테르-부틸 노보넨 공중합 (노보넨 카복실릭산 메틸에스테르/부틸 노보넨 = 3/7))

중합 반응기에 단량체로 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르와 부틸 노보넨을 3:7 몰 비로 투입하고, 정제된 톨루엔을 전체 단량체 대비 1:1 중량 비로 투입하였다.

이 반응기에 촉매로 톨루엔에 녹인 전체 단량체 대비 0.01 몰%의 Pd(acac)₂ 과 전체 단량체 대비 0.01 몰%의 트리사이클로헥실포스핀, 및 조촉매로 CH₂Cl₂에 녹인 전체 단량체 대비 0.02 몰%의 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타

플루오로페닐)보레이트(dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)를 투입하고, 20 시간 동안 90 ℃에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 20 시간 후에 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 ℃로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 / 부틸 노보넨 3:7 공중합체(PBu-3-Me-7-NB)를 얻었다

제조예 9

(부틸 노보넨 중합)

중합 반응기에 단량체로 부틸 노보넨과 정제된 톨루엔을 1:1 중량 비로 투입하였다.

이 반응기에 촉매로 메틸렌 클로라이드에 녹인 단량체 대비 0.025 몰%의 니켈(에틸헥사노에이트)(Ni(Ethylhexanoate)), 및 조촉매로 톨루엔에 녹인 단량체 대비 0.225 몰%의 트리스(펜타플루오로페닐)보론(Tris(pentafluorophenyl)Borane)과 단량체 대비 0.25 몰%의 트리에틸알루미늄(tri-ethylaluminum)을 투입하고, 20 시간 동안 상온에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 20 시간 후에 반응물을 하이드록시퀴놀린이 소량 녹아 있는 메틸렌 클로라이드 용액을 투입하고 18 시간 동안 교반한 후, 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 80 ℃로 24 시간 동안 건조하여 부틸노보넨 중합체(PBuNB)를 얻었다.

제조예 10

(옥틸 노보넨-노보넨 공중합체 중합 (옥틸 노보넨 / 노보넨 = 8/2))

중합 반응기에 단량체로 옥틸 노보넨과 노보넨을 8:2 몰 비로 투입하고 정제된 톨루엔을 전체 단량체 대비 1:1 중량 비로 투입하였다.

이 반응기에 촉매로 톨루엔에 녹인 전체 단량체 대비 0.025 몰%의 니켈(에틸헥사노에이트)(Ni(Ethylhexanoate)), 및 조촉매로 톨루엔에 녹인 전체 단량체 대비 0.225 몰%의 트리스(펜타플루오로페닐)보론(Tris(pentafluorophenyl)Borane)과 전체 단량체 대비 0.25 몰%의 트리에틸알루미늄(tri-ethylaluminum)을 투입하고, 20 시간 동안 상온에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 20 시간 후에 반응물을 하이드록시퀴놀린이 소량 녹아 있는 메틸렌 클로라이드 용액을 투입하고 12 시간 교반한 후, 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 80 ℃로 24 시간 동안 건조하여 옥틸노보넨/노보넨 8:2 공중합체 (POc-8-NB-2)를 얻었다.

제조예 11

(데실 노보넨-노보넨 공중합체 중합 (데실 노보넨 / 노보넨 7:3 공중합))

중합 반응기에 단량체로 데실 노보넨과 노보넨을 7:3 몰 비로 투입하고, 정제된 톨루엔을 전체 단량체 대비 1:1 중량 비로 투입하였다.

이 반응기에 촉매로 톨루엔에 녹인 전체 단량체 대비 0.025 몰%의 니켈(에틸헥사노에이트)(Ni(Ethylhexanoate)), 및 조촉매로 톨루엔에 녹인 전체 단량체 대비 0.225 몰%의 트리스(펜타플루오로페닐)보론(Tris(pentafluorophenyl)Borane)과 전체 단량체 대비 0.25 몰%의 트리에틸알루미늄(tri-ethylaluminum)을 투입하고, 17 시간 동안 상온에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 17 시간 후에 반응물을 하이드록시퀴놀린이 소량 녹아 있는 메틸렌 클로라이드 용액을 투입하고 12 시간 교반한 후, 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 80 ℃로 24 시간 동안 건조하여 데실노보넨/노보넨 7:3 공중합체 (PDe-7-NB-3)을 얻었다.

제조예 12

(트리에톡시 실릴 노보넨 중합)

중합 반응기에 단량체로 트리에톡시실릴 노보넨과 정제된 톨루엔을 1:1 중량 비로 투입하였다.

이 반응기에 촉매로 톨루엔에 녹인 단량체 대비 0.02 몰%의 니켈(에틸헥사노에이트)(Ni(Ethylhexanoate)), 및 조촉매로 톨루엔에 녹인 단량체 대비 0.18 몰%의 트리스(펜타플루오로페닐)보론(Tris(pentafluorophenyl)Borone)과 단량체 대비 0.2 몰%의 트리에틸알루미늄(tri-ethylaluminum)을 투입하고, 18 시간 동안 상온에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 18 시간 후에 반응물을 하이드록시퀴놀린이 소량 녹아 있는 메틸렌 클로라이드 용액을 투입하고 12 시간 교반한 후, 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 최수한 공중합체를 진공오븐에서 70 ℃로 24 시간 동안 건조하여 트리 에톡시 실릴 노보넨 중합체(PTesNB)를 얻었다.

제조예 13

(아세테이트 노보넨 중합)

중합 반응기에 단량체로 아세테이트 노보넨과 정제된 톨루엔을 1:1 중량비로 투입하였다.

이 반응기에 촉매로 톨루엔에 녹인 단량체 대비 0.03 몰%의 Pd(acac)₂ 과 단량체 대비 0.03 몰%의 트리스아이클로헥실포스핀, 및 조촉매로 CH₂Cl₂에 녹인 단량체 대비 0.06 몰%의 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)를 투입하고, 17 시간 동안 80 ℃에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 17 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 최수한 공중합체를 진공오븐에서 80 ℃로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 아세테이트 중합체(PAcNB)를 얻었다.

실시에 1~14

(필름 제작)

상기 제조예 1 내지 13에서 얻은 중합체를 하기 표 1의 조성과 같이 혼합하여 코팅 용액을 제조하고, 이 코팅 용액을 나이프 코터 또는 바코터를 이용하여 유리 기판 위에서 캐스팅 한 후, 상온에서 1 시간 건조하고, 다시 질소 분위기 하에 100 ℃에서 18 시간 동안 건조하였다. 건조 후 -10 ℃에서 10 초간 보관한 후 나이프(knife)로 유리 기판 위의 필름을 박리하여 두께 편차가 2 % 미만인 균일한 두께의 투명 필름을 얻었다. 이들 필름에 대한 두께와 400 내지 800 nm에서의 광 투과도를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

[표 1]

구 분	필름 용액 조성			필름 물성	
	폴리머(중량부)	첨가제(중량부)	용매(중량부)	두께(μm)	광 투과도(%)
실시에 1	제조예 1의 폴리머 PMeNB 100	-	THF 560	114	92
실시에 2	제조예 2의 폴리머 PBeNB 100	-	MC 360, 및 TOLUENE 200	120	92
실시에 3	제조예 3의 폴리머 PBe-7-Me-3-NB 100	-	TOLUENE 560	103	91
실시에 4	제조예 3의 폴리머 PBe-7-Me-3-NB 100	TPP 5, 및 Irganox 1010 0.3	MC 360, 및 TOLUENE 200	105	91
실시에 5	제조예 4의 폴리머 PBe-5-Me-5-NB 100	-	TOLUENE 560	110	92
실시에 6	제조예 5의 폴리머 PBe-3-Me-7-NB 100	-	TOLUENE 480	97	91

실시예 7	제조예 6의 폴리머 PBu-7-Me-3-NB 100	-	TOLUENE 560	98	92
실시예 8	제조예 7의 폴리머 PBu-5-Me-5-NB 100	-	TOLUENE 560	105	92
실시예 9	제조예 8의 폴리머 PBu-3-Me-7-NB 100	-	TOLUENE 730	101	91
실시예 10	제조예 9의 폴리머 PBuNB 100	-	TOLUENE 400	99	91
실시예 11	제조예 10의 폴리머 POc-7-NB-3 100	-	TOLUENE 400	105	91
실시예 12	제조예 11의 폴리머 PDe-8-NB-2 100	-	TOLUENE 400	107	91
실시예 13	제조예 12의 폴리머 PTesNB 100	-	TOLUENE 350	106	92
실시예 14	제조예 13의 폴리머 PACNB 100	-	THF 500, 및 TOLUENE 300	95	91

상기 표 1에서, TPP는 트리페닐 포스페이트의 인산 에스테르이며,

THF는 테트라하이드로퓨란이고, MC는 메틸렌클로라이드이다.

(광학 이방성 측정)

상기 실시예 1 내지 14의 각각의 투명 필름은 각각 아베(Abbe) 굴절계를 이용하여 굴절률(n)을 측정하고, 자동 복굴절계(왕자 계측 기기 제조; KOBRA-21 ADH)를 이용하여 면내의 위상차 값(R_{θ})을 측정하고, 입사광과 필름면과의 각도가 50° 일때의 위상차 값(R_{θ})을 측정하고, 하기 수학적 식 3에 따라서 필름 두께 방향(과 면 내의 x-axis와의 위상차 값(R_{th}))을 구하였다.

(수학적 식 3)

$$R_{th} = \frac{R_{\theta} \times \cos \theta_f}{\sin^2 \theta_f}$$

또한 R_{θ} 와 R_{th} 값에서 필름의 두께를 나누어 굴절률차($n_x - n_y$)와 굴절률차($n_y - n_z$)를 구하였다. 하기 표 2에 각각의 투명 필름의 ($n_x - n_y$), R_{θ} , R_{th} , ($n_y - n_z$)를 정리하였다.

[표 2]

구 분	폴리머	n (굴절률)	($n_x - n_y$) $\times 10^{-3}$	R_{th} (nm/ μ m)	($n_y - n_z$) $\times 10^{-3}$
실시예 1 의 필름	제조예 1의 폴리머 PMeNB	1.52	0.008	5.78	5.78
실시예 2 의 필름	제조예 2의 폴리머 PBeNB	1.50	0.009	2.13	2.13
실시예 3 의 필름	제조예 3의 폴리머 PBe-7-Me-3-NB	1.51	0.012	3.29	3.29
실시예 4 의 필름	제조예 3의 폴리머 PBe-7-Me-3-NB	1.51	0.014	2.79	2.79

실시예 5 의 필름	제조예 4의 폴리머 PBe-5-Me-5-NB	1.51	0.013	3.59	3.59
실시예 6 의 필름	제조예 5의 폴리머 PBe-3-Me-7-NB	1.52	0.020	4.35	4.35
실시예 7 의 필름	제조예 6의 폴리머 PBu-7-Me-3-NB	1.52	0.015	3.63	3.63
실시예 8 의 필름	제조예 7의 폴리머 PBu-5-Me-5-NB	1.51	0.007	3.98	3.98
실시예 9 의 필름	제조예 8의 폴리머 PBu-3-Me-7-NB	1.51	0.009	4.25	4.25
실시예 10 의 필름	제조예 9의 폴리머 PBuNB	1.50	0.008	1.44	1.44
실시예 11 의 필름	제조예 10의 폴리머 POc-7-NB-3	1.50	0.013	1.28	1.28
실시예 12 의 필름	제조예 11의 폴리머 PDe-8-NB-2	1.50	0.019	0.79	0.79
실시예 13 의 필름	제조예 12의 폴리머 PTesNB	1.52	0.008	1.47	1.47
실시예 14 의 필름	제조예 13의 폴리머 PACNB	1.52	0.015	5.46	5.46

또한 $n_y > n_z$ 인 트리아세테이트 셀룰로즈 필름을 겹쳐서 R_{θ} 를 측정하였을 경우 모든 고리형 올레핀계 필름의 R_{θ} 값이 증가하였으며, 이는 고리형 올레핀계 필름의 R_{th} 는 두께 방향으로 네가티브 복굴절률(negative birefringence; $n_y > n_z$)에 의한 것임을 보여준다.

실시예 15~18

건조 조건이 R_{th} 에 미치는 영향을 알아보기 위해 하기 표 3에 기재된 다양한 건조 조건에서 필름을 제작한 후 R_{th} 를 측정하였다. 건조조건은 건조시 오븐에 질소 기체가 10 mg/min의 속도로 주입되는 경우, 진공을 계속 걸어주는 경우, 그리고 공기 중에서 각각 100 ℃의 온도로 18 시간 건조시키는 조건이다. 나머지 필름 제조 조건은 상기 실시예 3, 및 5와 같다. R_{th} 를 측정한 결과 하기 표 3의 결과와 같이 건조 방법을 변경하여도 R_{th} 값에는 큰 변화가 없었다.

[표 3]

구 분	폴리머	건조방법	전건조	후건조	R_{th} (nm/μm)
실시예 15	제조예 4의 폴리머 PBe-5-Me-5-NB	진공	상온 1 시간	100 ℃, 18 시간	3.56
실시예 16	제조예 4의 폴리머 PBe-5-Me-5-NB	질소기류	상온 1 시간	100 ℃, 18 시간	3.58
실시예 17	제조예 3의 폴리머 PBe-7-Me-3-NB	진공	상온 1 시간	100 ℃, 18 시간	3.33
실시예 18	제조예 3의 폴리머 PBe-7-Me-3-NB	대기	상온 1 시간	100 ℃, 18 시간	3.31

실시에 19

(위상차의 파장 분산 특성)

상기 실시예 2~13에서 얻은 투명 필름을 자동 복굴절계(왕자 계측 기기 사제조, KOBRA-21 ADH)를 이용하여 입사각을 50°로 하여 파장이 다른 ($\lambda = 479.4 \text{ nm}, 548 \text{ nm}, 629 \text{ nm}, 747.7 \text{ nm}$) 경우의 R_{θ} 값을 측정하고, 표준 파장 ($\lambda_0 = 550 \text{ nm}$)에서의 R_{θ} 값과의 비인 $R_{50}(\lambda) / R_{50}(\lambda_0)$ 를 구하여 하기 표 4에 정리하였다.

[표 4]

구 분	폴리머	$R_{50}(479.4) / R_{50}(\lambda_0)$	$R_{50}(548) / R_{50}(\lambda_0)$	$R_{50}(629) / R_{50}(\lambda_0)$	$R_{50}(747.7) / R_{50}(\lambda_0)$
실시예 2의 필름	제조예 2의 폴리머 PBeNB	1.007	1.000	0.998	0.987
실시예 3의 필름	제조예 3의 폴리머 PBe-7-Me-3-NB	1.007	1.000	1.000	0.983
실시예 4의 필름	제조예 3의 폴리머 PBe-7-Me-3-NB	1.010	1.000	0.997	0.965
실시예 5의 필름	제조예 4의 폴리머 PBe-5-Me-5-NB	1.008	1.000	1.000	0.992
실시예 6의 필름	제조예 5의 폴리머 PBe-3-Me-7-NB	1.007	1.000	0.997	0.968
실시예 7의 필름	제조예 6의 폴리머 PBu-7-Me-3-NB	1.010	1.000	0.993	0.983
실시예 8의 필름	제조예 7의 폴리머 PBu-5-Me-5-NB	1.005	1.000	0.997	0.972
실시예 9의 필름	제조예 8의 폴리머 PBu-3-Me-7-NB	1.008	1.000	0.998	0.975
실시예 10의 필름	제조예 9의 폴리머 PBuNB	1.014	1.000	1.000	0.970
실시예 11의 필름	제조예 10의 폴리머 POC-7-NB-3	1.004	1.000	0.981	0.967
실시예 12의 필름	제조예 11의 폴리머 PDe-8-NB-2	1.014	1.001	0.986	0.980
실시예 13의 필름	제조예 12의 폴리머 PTesNB	1.017	1.000	0.974	0.969

실시에 18

(수분 흡수율 실험)

수분 흡수율을 측정하기 위해 80 μm 의 트리아세이트 셀룰로오즈 필름과 120 μm 두께의 실시예 2의 PBeNB 폴리머를 사용하는 필름을 5 x 5 cm 크기가 되도록 각각 3 매의 시편을 취하여 상온에서 물에 담근 후 24 시간과 120 시간 후 시편을 꺼내어 표면의 물을 제거하고 무게 변화율을 측정하여 하기 표 5에 나타내었다.

[표 5]

구 분	PBeNB의 흡수율 (%)	TAC의 흡수율 (%)
24 시간	0.17 ± 0.02	1.23 ± 0.12
120 시간	0.17 ± 0.02	1.23 ± 0.12

실시예 19

(내열 안정성에 대한 첨가제의 영향)

상기 실시예 3의 폴리 부틸 에스터-메틸에스터 7:3 공중합체 필름과 첨가제로 폴리 부틸 에스터-메틸에스터 7:3 공중합체 필름과 같은 필름 조성에 트리페틸 포스페이트를 5 중량 %, Irgarnox 1010 0.3 중량 %를 추가로 함유한 실시예 4의 필름을 각각 150 °C에서 3 시간 방치한후 투과도를 측정하였다.

실시예 3의 폴리 부틸 에스터-메틸 에스터 7:3 공중합체 필름은 400 내지 800 nm에서의 광투과도가 89 %를 나타내었고, 첨가제가 함유된 실시예 4의 폴리 부틸 에스터-메틸 에스터 필름은 91 % 투과도를 나타내면서도 기계적인 물성의 큰 변화가 없었다.

실시예 20

(표면처리와 PVA 편광 필름과의 합지 시험)

상기 실시예 2에서 얻어진 폴리 부틸에스터 노보넨 필름의 표면장력을 접촉 각을 측정하여 하기 수학적 5, 및 6으로 표시되는 관계식으로부터 표면 장력을 구하였다(Wu, S. J. Polym. Sci. C Vol 34, p19, 1971).

(수학적 5)

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

(수학적 6)

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_{LV} - 4 \left(\frac{\gamma_{LV}^d \gamma_s^d}{\gamma_{LV}^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_{LV}^p \gamma_s^p}{\gamma_{LV}^p + \gamma_s^p} \right)$$

상기 수학적 5, 및 6의 식에서,

γ_s 는 필름의 표면장력, γ_{LV} 는 액체의 표면 장력, γ_{SL} 은 필름과 액체의 계면 장력, θ 는 접촉각, 그리고 γ^d 는 표면장력의 분포(dispersion) 항이고, γ^p 는 표면장력의 극성(polar) 항이다.

물($\gamma^d = 44.1$, $\gamma^p = 6.7$ mN/m)을 사용했을 경우 접촉각은 74.3° 이었고, 다이오드 메탄(di-iode methane; $\gamma^d = 22.1$, $\gamma^p = 50.7$ mN/m)을 사용했을 경우 접촉각은 33.5° 이었으며, 이 값으로부터 산출된 표면 장력은 49.5 mN/m 이었다.

이 폴리 부틸에스터 노보넨 필름을 8 mA의 전류로 6 m/min의 라인 스피드(line speed)로 3 회 코로나(corona) 처리 후 접촉각을 측정하였다. 그 결과 물을 사용했을 경우 접촉각은 20.7° 이었고, 다이오드 메탄(diode-methane)을 사용했을 경우 접촉각은 22° 이었으며, 산출된 표면 장력은 76.9 mN/m이었다.

상기 코로나(Corona) 처리 후 30 분 이내에 이 필름을 충분히 건조된 PVA(polyvinylalcohol) 편광필름 위에 10 중량% PVA 수용액으로 롤(roll) 합지하고, 80 °C에서 10 분간 건조하였다. 건조 후 폴리 부틸 에스테르 노보넨 필름이 합지된 PVA 편광판은 접착성이 아주 우수하였다.

발명의 효과

본 발명의 고리형 올레핀계 부가 중합체의 네가티브 C-플레이트 형 광학 이방성 필름은 고리형 올레핀계 부가 중합체에 도입되는 작용기의 종류와 함량에 따라 두께 방향의 굴절률의 조절이 가능하여 다양한 모드의 LCD(Liquid crystal display)용 광학 보상 필름으로 사용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

고리형 올레핀계 부가 중합체를 포함하는 네가티브 C-플레이트(negative C-plate) 형 광학 이방성 필름.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 필름은 두께를 30 내지 200 μm 로 하였을 때의 하기 수학식 1로 표시되는 리타레이션 값(R_{th})이 30 내지 1000 nm이고, 광학 이방성 필름:

(수학식 1)

$$R_{th} = \Delta(n_y - n_z) \times d$$

상기 수학식 1의 식에서,

n_y 는 파장 550 nm에서 측정되는 면내의 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,

n_z 는 파장 550 nm에서 측정되는 두께 방향의 굴절률이고,

d는 필름의 두께이다.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

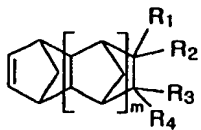
상기 고리형 올레핀계 부가 중합체가

i) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물의 호모 중합체; 또는

ii) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 중 서로 다른 2 종 이상을 공중합하여 얻은 공중합체

인 광학 이방성 필름:

(화학식 1)



상기 화학식 1의 식에서,

m은 0 내지 4의 정수이고,

R_1 , R_2 , R_3 , 및 R_4 는 각각 독립적으로, 또는 동시에, 수소; 할로젠;

탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 또는

탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알킬(haloalkyl), 할로알케닐(haloalkenyl), 또는 할로비닐(halovinyl); 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 할로시클로알킬(halocycloalkyl); 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 할로아릴(haloaryl); 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 할로아라킬(haloaralkyl); 탄소수 3 내지 20의 할로알키닐(haloalkynyl); 및 적어도 하나 이상의 산소, 질소, 인, 황, 실리 콘, 또는 보론을 포함하는 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)로 이루어진 군으로부터 선택되는 극성 작용기이고,

상기 R₁, R₂, R₃, 및 R₄는 수소, 할로젠, 또는 극성 작용기가 아니면 R₁과 R₂, 또는 R₃와 R₄가 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹을 형성할 수 있고, 또는 R₁ 또는 R₂가 R₃ 및 R₄ 중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 24의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있다.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

상기 화학식 1의 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)가 하기 작용기로부터 선택되는 광학 이방성 필름:

-C(O)OR₆, -R₅C(O)OR₆, -OR₆, -OC(O)OR₆, -R₅OC(O)OR₆, -C(O)R₆, -R₅C(O)R₆, -OC(O)R₆, -R₅OC(O)R₆, -(R₅O)_p-OR₆, -(OR₅)_p-OR₆, -C(O)-O-C(O)R₆, -R₅C(O)-O-C(O)R₆, -SR₆, -R₅SR₆, -SSR₆, -R₅SSR₆, -S(=O)R₆, -R₅S(=O)R₆, -R₅C(=S)R₆, -R₅C(=S)SR₆, -R₅SO₃R₆, -SO₃R₆, -R₅N=C=S, -NCO, R₅-NCO, -CN, -R₅CN, -NNC(=S)R₆, -R₅NNC(=S)R₆, -

NO₂, -R₅NO₂,

$$\begin{array}{ccccccc} \text{---C(O)N} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \text{R}_7 \end{array} & \text{---R}_5\text{C(O)N} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \text{R}_7 \end{array} & \text{---Si} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \text{R}_7 \end{array} & \text{---R}_5\text{Si} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \text{R}_7 \end{array} & \text{---Si} \begin{array}{c} \text{OR}_6 \\ \text{OR}_7 \end{array} & \text{---R}_5\text{Si} \begin{array}{c} \text{OR}_6 \\ \text{OR}_7 \end{array} & \text{---Si} \begin{array}{c} \text{OR}_6 \\ \text{OR}_7 \end{array} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{---N} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \text{R}_7 \end{array} & \text{---R}_5\text{N} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \text{R}_7 \end{array} & \text{---OC(O)N} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \text{R}_7 \end{array} & \text{---R}_5\text{OC(O)N} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \text{R}_7 \end{array} & \text{---S(=O)}_2\text{R}_6 & \text{---R}_5\text{S(=O)}_2\text{R}_6 & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{---R}_5\text{OS(=O)}_2\text{R}_6 & \text{---OS(=O)}_2\text{R}_6 & \text{---R}_5\text{OS(=O)}_2\text{R}_6 & \text{---B} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \text{R}_7 \end{array} & \text{---R}_5\text{B} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \text{R}_7 \end{array} & \text{---B} \begin{array}{c} \text{OR}_6 \\ \text{OR}_7 \end{array} & \text{---R}_5\text{B} \begin{array}{c} \text{OR}_6 \\ \text{OR}_7 \end{array} \end{array}$$

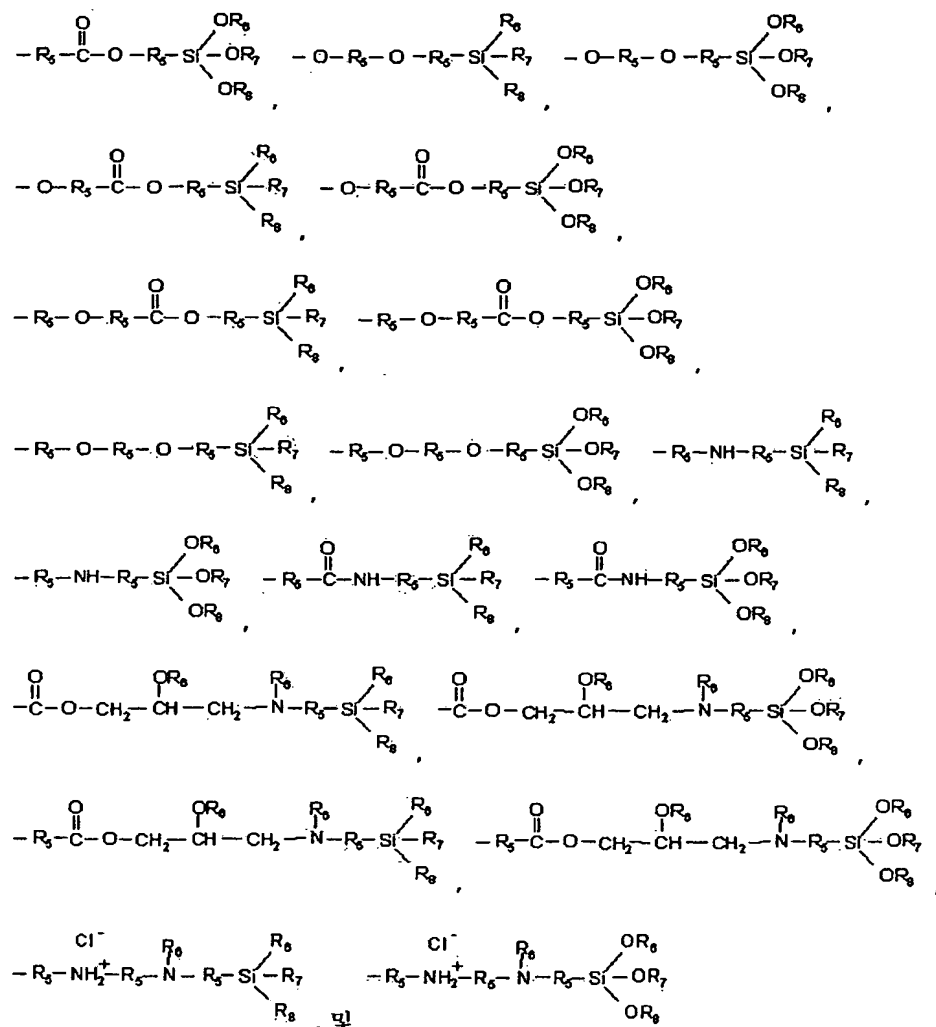
$$\begin{array}{ccccccc} \text{---N} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \text{O} \\ \text{C} \end{array} \text{---R}_7 & \text{---R}_5\text{N} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \text{O} \\ \text{C} \end{array} \text{---R}_7 & \text{---N} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \text{O} \\ \text{C} \end{array} \text{---OR}_7 & \text{---R}_5\text{N} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \text{O} \\ \text{C} \end{array} \text{---OR}_7 & \text{---C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{R}_6 \end{array} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \text{R}_7 \end{array} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{---R}_5\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{R}_6 \end{array} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \text{R}_7 \end{array} & \text{---C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{R}_6 \end{array} \text{---N} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \text{O} \\ \text{C} \end{array} \text{---OR}_7 & \text{---R}_5\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{R}_6 \end{array} \text{---N} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \text{O} \\ \text{C} \end{array} \text{---OR}_7 & \text{---P} \begin{array}{c} \text{OR}_6 \\ \text{OR}_7 \end{array} & \text{---R}_5\text{P} \begin{array}{c} \text{OR}_6 \\ \text{OR}_7 \end{array} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{---OP} \begin{array}{c} \text{OR}_6 \\ \text{OR}_7 \end{array} & \text{---R}_5\text{OP} \begin{array}{c} \text{OR}_6 \\ \text{OR}_7 \end{array} & \text{---P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{OR}_6 \\ \text{OR}_7 \end{array} & \text{---R}_5\text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{OR}_6 \\ \text{OR}_7 \end{array} & \text{---OP} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{OR}_6 \\ \text{OR}_7 \end{array} & \text{---R}_5\text{OP} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{OR}_6 \\ \text{OR}_7 \end{array} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{---O---R}_5\text{---Si} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \text{OR}_6 \\ \text{R}_7 \end{array} & \text{---O---R}_5\text{---Si} \begin{array}{c} \text{OR}_6 \\ \text{OR}_6 \\ \text{OR}_7 \end{array} & \text{---R}_5\text{---O---R}_5\text{---Si} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \text{R}_6 \\ \text{R}_7 \end{array} & \text{---R}_5\text{---O---R}_5\text{---Si} \begin{array}{c} \text{OR}_6 \\ \text{OR}_6 \\ \text{OR}_7 \end{array} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{---C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{---O---R}_5\text{---Si} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \text{OR}_6 \\ \text{R}_7 \end{array} & \text{---C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{---O---R}_5\text{---Si} \begin{array}{c} \text{OR}_6 \\ \text{OR}_6 \\ \text{OR}_7 \end{array} & \text{---R}_5\text{---C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{---O---R}_5\text{---Si} \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \text{R}_6 \\ \text{R}_7 \end{array} & \text{---R}_5\text{---C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{---O---R}_5\text{---Si} \begin{array}{c} \text{OR}_6 \\ \text{OR}_6 \\ \text{OR}_7 \end{array} \end{array}$$



상기 작용기의 각각의 R_5 는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 할로알킬, 알케닐, 할로알케닐, 비닐, 할로비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 4 내지 12의 시클로알킬 또는 할로시클로알킬; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴 또는 할로아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl) 또는 할로아랄킬; 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl) 또는 할로알키닐이고,

각각의 R_6 , R_7 , 및 R_8 은 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 할로알킬, 알케닐, 할로알케닐, 비닐, 할로비닐, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐콕시, 할로카보닐콕시; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 4 내지 12의 시클로알킬 또는 할로시클로알킬; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴 또는 할로아릴, 아릴콕시, 할로아릴콕시; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl) 또는 할로아랄킬; 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl) 또는 할로알키닐이며,

각각의 p 는 1 내지 10의 정수이다.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 고리형 올레핀계 부가 중합체가 비극성 작용기를 함유하는 올레핀계 부가 중합체인 광학 이방성 필름.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

상기 고리형 올레핀계 부가 중합체가 극성 작용기를 함유하는 올레핀계 부가 중합체인 광학 이방성 필름.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

상기 고리형 올레핀계 부가 중합체가 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체의 호모 중합체, 또는 서로 다른 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체들의 공중합체인 광학 이방성 필름.

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

상기 고리형 올레핀계 부가 중합체가 비극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체와 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체의 공중합체인 광학 이방성 필름.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

상기 필름이 1 종 이상의 고리형 올레핀계 부가 중합체의 블렌드를 포함하는 광학 이방성 필름.

청구항 10.

제 1 항에 있어서,

상기 고리형 올레핀계 부가 중합체가 노보넨계 단량체를 10 족의 전이금속 촉매 하에 부가 중합하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 광학 이방성 필름.

청구항 11.

제 1 항에 있어서,

상기 고리형 올레핀계 부가 중합체가

극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체를

i) 10 족의 전이금속 화합물의 촉매성분;

ii) 15족 원소를 포함하는 전자 주개 역할을 할 수 있는 비공유 전자쌍을 가진 유기 화합물의 조촉매 성분; 및

iii) 상기 전이금속에 약하게 배위될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 13족 원소를 포함하는 염의 조촉매 성분을 포함하는 촉매 시스템의 촉매성분과 접촉시켜 부가 중합하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 광학 이방성 필름.

청구항 12.

제 1 항에 있어서,

상기 고리형 올레핀계 부가 중합체가

에스테르기 또는 아세틸기의 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체를

i) 10 족의 전이금속 화합물;

ii) 콘 각도가 적어도 160° 인 중성의 15족 전자주개 리간드를 함유하는 화합물; 및

iii) 상기 i)의 전이금속에 약하게 배위될 수 있는 음이온을 제공할 수 있는 염

을 포함하는 촉매시스템의 촉매성분과 접촉시켜 부가 중합하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 에스테르기 또는 아세틸기의 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 포함하는 광학 이방성 필름.

청구항 13.

제 1 항에 있어서,

상기 필름이 고리형 올레핀계 부가 중합체를 용매에 용해한 후 이 용액을 캐스팅하여 필름으로 제조하는 단계를 포함하는 용매 캐스팅법으로 제조되는 광학 이방성 필름.

청구항 14.

제 1 항에 있어서,

상기 필름이 코로나 방전 처리, 글로우 방전처리, 화염 처리, 산처리, 알칼리 처리, 자외선 조사 처리, 및 코팅 처리로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 표면처리가 실시된 광학 이방성 필름.

청구항 15.

하기 수학적 식 1로 표시되는 리타레이션 값(R_{th})은 30 내지 1000 nm이고, 파장 분산 특성인 일정한 경사각에서 관찰되는 두 파장에서의 위상차비는 (R_{450}/R_{550})이 1 내지 1.05 이고, (R_{650}/R_{550})이 0.95 내지 1 인 광학 이방성 투명 필름:

상기 R_{450} 은 파장 450 nm에서의 위상차 값이고, R_{550} 은 파장 550 nm에서의 위상차 값이며, R_{650} 은 파장 650 nm에서의 위상차 값이며,

(수학적 식 1)

$$R_{th} = \Delta(n_y - n_z) \times d$$

상기 수학적 식 1의 식에서,

n_y 는 파장 550 nm에서 측정되는 면내의 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,

n_z 는 파장 550 nm에서 측정되는 두께 방향의 굴절률이고,

d 는 필름의 두께이다.

청구항 16.

제 15 항에 있어서,

상기 투명 필름은 400 내지 800 nm에서의 광 투과도가 적어도 90 % 인 광학 이방성 투명 필름.

청구항 17.

제 15 항에 있어서,

상기 필름이 고리형 올레핀계 부가 중합체를 포함하는 광학 이방성 투명 필름.

청구항 18.

고리형 올레핀계 부가 중합체를 포함하는 액정 표시장치(liquid crystal display)용 광학 이방성 보상 필름.

청구항 19.

제 18 항에 있어서,

상기 필름은 두께를 30 내지 200 μ m로 하였을 때의 하기 수학적 식 1로 표시되는 리타레이션 값(R_{th})이 30 내지 1000 nm인 광학 이방성 보상 필름:

(수학적 식 1)

$$R_{th} = \Delta(n_y - n_z) \times d$$

상기 수학적 식 1의 식에서,

n_y 는 파장 550 nm에서 측정되는 면내의 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,

n_z 는 파장 550 nm에서 측정되는 두께 방향의 굴절률이고,

d는 필름의 두께이다.

청구항 20.

제 18 항에 있어서,

상기 필름의 굴절률이 $n_x \cong n_y < n_z$ 관계(n_x 는 면내의 저속 축(slow axis)의 굴절률이고, n_y 는 고속 축(fast axis)의 굴절률이고, n_z 는 두께 방향의 굴절률)를 만족하는 광학 이방성 보상 필름.

청구항 21.

a) 노보넨계 단량체를 부가 중합하여 노보넨계 부가 중합체를 제조하는 단계;

b) 상기 노보넨계 부가 중합체를 용매에 용해하여 노보넨계 부가 중합체 용액을 제조하는 단계; 및

c) 상기 노보넨계 부가 중합체 용액을 기판 위에 코팅, 또는 캐스팅하고 건조하는 캐스팅(casting) 단계

를 포함하는 광학 이방성 필름의 제조방법.

청구항 22.

제 21 항에 있어서,

d) 상기 캐스팅하여 얻은 필름을 코로나 방전 처리, 글로우 방전처리, 화염 처리, 산처리, 알칼리 처리, 자외선 조사 처리, 또는 코팅 처리를 실시하는 표면처리 단계

를 추가로 포함하는 광학 이방성 필름의 제조방법.

청구항 23.

제 21 항에 있어서,

상기 필름의 굴절률이 $n_x \cong n_y < n_z$ 관계(n_x 는 면내의 저속 축(slow axis)의 굴절률이고, n_y 는 고속 축(fast axis)의 굴절률이고, n_z 는 두께 방향의 굴절률)를 만족하는 광학 이방성 필름의 제조방법.

청구항 24.

제 21 항에 있어서,

상기 b)단계의 용액은 가소제, 열화방지제, 자외선 안정제, 및 대전 방지제로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 첨가제를 더욱 포함하는 광학 이방성 필름의 제조방법.

청구항 25.

제 21 항에 있어서,

상기 b)단계의 용매가 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 에테르, 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 케톤, 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 에스테르, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 할로젠화 탄화수소, 및 방향족 화합물 군으로부터 1 종 이상 선택되는 광학 이방성 필름의 제조방법.

청구항 26.

제 1 항 기재의 광학 이방성 필름을 포함하는 액정 표시 장치.

청구항 27.

제 26 항에 있어서,

상기 액정 표시 장치는 전압이 ON 또는 OFF 상태일 때 액정층의 굴절률이 $n_x \cong n_y < n_z$ 관계(n_x 는 면내의 저속 축(slow axis)의 굴절률이고, n_y 는 고속 축(fast axis)의 굴절률이고, n_z 는 두께 방향의 굴절률)를 만족하는 액정 모

드를 포함하는 액정 표시 장치.